

WEST

☐ Generate Collection

Print

JP 60-163982

T

L16: Entry 25 of 69

File: JPAB

Aug 26, 1985

✓ PUB-NO: JP360163982A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 60163982 A
TITLE: THERMOSETTING RESIN COMPOSITION FOR SEALING

PUBN-DATE: August 26, 1985

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

YAMASE, YUKIO

MORI, ATSUSHI

TSUDA, HIDEO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

NIPPON SODA CO LTD

APPL-NO: JP59017165

APPL-DATE: February 3, 1984

US-CL-CURRENT: 523/466

INT-CL (IPC): C09J 3/16; G02F 1/133; H01B 3/40

ABSTRACT:

PURPOSE: To provide the titled resin compsn. excellent in screen printing workability, adhesive and sealing properties, cold/hot cycle resistance and affinity for liquid crystal.

CONSTITUTION: The resin compsn. is prepd. by blending 5∼60wt% phenolic resin selected from among polyvinylphenol resin, phenol-aralkyl resin and phenolic resin having an M.W. of 8,500∼20,000, 20∼70wt% bisphenol type (modified) epoxy resin, 0.01∼7wt% curing catalyst (e.g. benzyldimethylamine), 3∼30wt% thixotropic agent (e.g. CaCO₃) and 0∼30wt% solvent. The compsn. is applied by screening to the surface of a transparent substrate which has formed transparent electrodes on the surface and has undergone orientation treatment. The print is heated at 60∼100°C for 5∼30min for removal of solvent and then the substrate is bonded to another substrate, followed by curing at 100∼200°C for 30min∼3hr to form a liquid crystal cell.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報(A) 昭60-163982

⑪ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和60年(1985)8月26日
 C 09 J 3/16 7102-4J
 G 02 F 1/133 125 8205-2H
 H 01 B 3/40 8222-5E 審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 封着用熱硬化性樹脂組成物

⑯ 特 願 昭59-17165

⑰ 出 願 昭59(1984)2月3日

⑱ 発 明 者 山 瀬 幸 雄 市原市有秋台東2-4
 ⑲ 発 明 者 森 厚 千葉市若松町201-181
 ⑲ 発 明 者 津 田 秀 雄 我孫子市中峠3825-10
 ⑳ 出 願 人 日本曹達株式会社 東京都千代田区大手町2丁目2番1号
 ㉑ 代 理 人 弁理士 伊藤 晴之 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

封着用熱硬化性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1.

(A) フェノール樹脂

(B) ビスフェノール型 エポキシ樹脂

(C) 硬化触媒

(D) ナクソトロピック性付与剤

上記(A), (B), (C)および(D)成分を配合してなる封着用熱硬化性樹脂組成物。

2. フェノール樹脂がポリビニルフェノール樹脂、フェノールアラキル樹脂、分子量が8,500ないし20,000のフェノール樹脂からなる群より選ばれた樹脂である特許請求の範囲第1項記載の封着用熱硬化性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

(発明の技術分野)

本発明は封着用熱硬化性樹脂組成物に関する。さらに詳しくは、液晶セルの製造において、透

明電極を表面に形成し、さらに配向処理をほどこした2枚のガラスまたはプラスチックをはり合わせるための作業性、接着性、封止性、耐冷熱サイクル性および液晶適性に優れた封着用熱硬化性樹脂組成物に関するものである。

(発明の従来技術とその問題点)

一般に表示装置に利用される液晶セルは、2枚のガラスまたはプラスチック製基板を有機系のエポキシ樹脂、無機系のフリットガラス等の周辺封着剤により、所定の間隔を保ってはり合わせることでより形成される。

樹脂による封着法の代表的な例としては、スクリーン印刷により封着剤を基板にセル外周を形成するように塗布し、スペーサーを挟んで他の2枚の基板をはり合わせた後、封着剤を硬化させる方法がある。従来、周辺封着剤としては、主に2液型のエポキシ系熱硬化性樹脂組成物が用いられてきたが封着剤の組成物類が液晶に滲出するため液晶の配向の異常、液晶の劣化が多々発生した。またそれに至らないまでも液晶を駆動させるため

の電流値が経時的に増加するなど液晶セルとしての品質、品質管理の面で大きな問題が残されていた。

また、2液型エポキシ樹脂の場合、その粘度秤量、混合を行わねばならないという低作業性、および傾秤量、混合不良が原因の品質低下があり、さらに2～10時間に及ぶ長時間の樹脂硬化工程を必要とするため、素材の劣化等の品質管理面、あるいはライン化が難しい等の生産面でやはり大きな問題となっていた。

このような問題点の解決のため、一液型熱硬化性封着剤が種々検討されてきた。例えば特許公報昭58-22060、公開特許公報昭57-23669、昭58-68019、昭58-102213、昭58-102923等が提案されているが、これらは接着性が不十分のため液晶セルに外圧がかかると樹脂封着部が剝離し、内部の液晶が外部へ突出してしまふ。また耐熱熱サイクルによりガラスと封着剤の接着破壊が生じ、セル中の液晶が漏洩する。また、硬化した封着剤から液晶中へ溶出する成分があるために、経時的

に液晶セルの駆動電流値が増大する等の問題があり、優れた接着力と封止性、液晶適性を有する一液型熱硬化性封着剤の開発が渴望されていた。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は、前述した従来の熱硬化性封着剤の欠点を解消したもので、極めて強じんな接着強度を有し、かつ優れた封着性、耐熱熱サイクル性および液晶適性を有する高品質の液晶セルを従来の製造工程よりも簡略に、しかも短時間に製造できる。封着用熱硬化性樹脂組成物を提供することにある。〔発明の概要〕

本発明者らは、前述した点に鑑みて鋭意検討を重ねた結果、特定のフェノール樹脂とビスフェノール型エポキシ樹脂と硬化触媒およびチクソトロピック性付与剤からなる樹脂組成物を封着剤として用い、基板にスクリーン印刷し、反対側基板を圧着した後、熱硬化することにより、本発明の所期を達成できることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明はフェノール樹脂(A)とビスフ

- 3 -

エノール型エポキシ樹脂(B)と硬化触媒(C)およびチクソトロピック性付与剤(D)を配合してなる封着用熱硬化性樹脂組成物である。

以下、本発明についてさらに詳しく説明する。本発明で用いられるフェノール樹脂(A)とは、

- a) p-ヒドロキシステレンまたはプロモp-ヒドロキシステレンの重合によって得られるポリビニルフェノール樹脂、例えば丸善石油(株)の商品名レジンM、同レジンMB
- b) フェノールとα,β-ジメトキシパラキシリレンとのフリーデルクラフツ反応により得られるフェノールアラルキル樹脂、例えば三井東圧化学(株)の商品名ミレックス-XL-225
- c) フェノールとホルムアルデヒドの縮合反応で得られる重量平均分子量8500～20000のフェノール樹脂、例えば三井東圧化学(株)の商品名、ミレックスSP-1000、同ミレックスSP-2000、同ミレックスSP-4000

等が使用できる。このフェノール樹脂(A)は、組成物中に含まれる重量比が5～60重量%、好ま

- 5 -

- 4 -

しくは10～50重量%である。

本発明で用いられるビスフェノール型エポキシ樹脂(B)とは、ビスフェノール型エポキシ基本樹脂(B-1)、あるいはビスフェノール型エポキシ基本樹脂(B-1)のエポキシ基に対して反応性を有する置換基、例えばカルボキシ基、イソシアナート基、ヒドロキシ基、チオール基、アミノ基を持つ化合物によって(B-1)の有するエポキシ基の半数以内が反応したビスフェノール型変性エポキシ樹脂(B-2)である。

ここで言うビスフェノール型基本樹脂(B-1)としては、例えばビスフェノールA型樹脂として、油化シエルエポキシ(株)の商品名エビコート819、同827、同828、同834、同1001、同1002、同1004、同1007；東都化成(株)の商品名エポトートYD-128、同YD-134、同YD-011、同YD-001、同YD-012、同YD-7126、同YD-7128、同YD-7011、同YD-8124、同YD-8125、同YD-8126；チバガイギー(株)の商品名アラルダイトCY-252、同CY-250、同GY-260、同GY-280、同6071、

- 6 -

同 6084、同 6097；ダウケミカル(株)の商品名 DER-330、同 331、同 337、同 661、同 664；大日本インキ化学工業(株)の商品名エビクロン 800、同 1010、同 1000、同 3010。

ビスフエノール F 型樹脂として、油化シエルエポキシ(株)の商品名エビコート 807；東都化成(株)の商品名エボトート YDF-170；大日本インキ工業(株)の商品名エビクロン 830、同 831 等が使用できる。

ビスフエノール型変性エポキシ樹脂(B-2)とは、

1) ポリブタジエン変性エポキシ樹脂、例えば日本曹達(株)の商品名 Nisso-エポキシ EPB-13、同 EPB-14、同 EPB-17、同 EPB-42、同 EPB-44；東都化成(株)の商品名エボトート YR-102、同 YR-207；エーシー・アール(株)の商品名 ACR エポキシ R-1309、同 X-1363、同 X-1374

1) ウレタン変性エポキシ樹脂、例えば旭電化工業(株)の商品名アデカレジジン EPU-4、同 EPU-6、同 EPU-8

- 7 -

本発明で用いられる硬化触媒(1)とは、

ベンジルジメチルアミン、トリ-2, 4, 6-ジメチルアミノメチルフェノール、2-ジメチルアミノメチルフェノール、トリエタノールアミン、トリエチルアミン等の第 3 級アミンおよびその塩酸塩または硫酸塩；

テトラメチルアンモニウムクロライド、トリメチルドデシルベンジルアンモニウムクロライド等の第 4 級アンモニウム塩；

4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、4, 4'-ジアミノジフェニルスルホン、メタフェニレンジアミン等の芳香族アミン；

3(3, 4-ジクロロフェニル)-1, 1-ジメチルウレア等の容易に熱解離しアミノ基を生成するようなウレア化合物；

2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、2-シアノエチル-2-メチル-4-メチルイミダゾール、等のイミダゾール化合物およびそのトリメリット酸塩類；

BF_3 -モノエチルアミン、 BF_3 -ピペリジン、

- 9 -

1) オキサゾリジノン変性エポキシ樹脂、例えばエー・シー・アール(株)の商品名 ACR エポキシ R-1206、同 R-1348、

1) ダイマー酸変性エポキシ樹脂、例えばエー・シー・アール(株)の商品名 ACR エポキシ R-1347、同 X-1368

等が使用できる。前記の各種ビスフエノール型エポキシ樹脂(1)は、単独あるいは 2 種以上併用して使用され、このビスフエノール型エポキシ樹脂(1)は、組成物中に含まれる重量比が 20~70 重量多である。なお、本発明の組成物の熱硬化の反応は、エポキシ基とヒドロキシル基の反応が主たる反応であり、ビスフエノール型エポキシ樹脂(1)の重量比が上記最大限度の 70 重量多を越えると、未反応のエポキシ樹脂の残存する量が多くなり、これを用いた場合には、経時的に液晶セルの駆動電流値が増大し好ましくない。一方、上記最少限度の 20 重量多より少ない場合には、封着剤としての接着強度が低下し好ましくない。この重量比は、さらに好ましくは 30~60 重量多である。

- 8 -

BF₃-トリエタノールアミンなどの BF₃-絡化合物が使用できる。

上記硬化触媒は、単独で使用してもよく、また 2 種以上を併用してもよく、この硬化触媒(1)は組成物中に含まれる重量比が 0.01~7 重量多、好ましくは 0.1~5 重量多である。

本発明で用いられるテクトロビック性付与剤(2)とは、

石英、炭酸カルシウム、酸化チタン、シリカ、シリカアルミナ、石棉、ベントナイト等の無機質の粉体、例えば

日本アエロジル(株)の商品名 アエロジル #200、同 380、同 972；

芳香族ポリアミド製綿状物、例えば

日本アロマ(株)の商品名 A ウィック N；

ラウリン酸またはステアリン酸のアルミニウム、カルシウム、亜鉛の塩等が使用可能である。

テクトロビック性付与剤(2)は、組成物中に含まれる重量比が 3~30 重量多、好ましくは、5~25 重量多である。

- 10 -

また、本発明における熱硬化性樹脂組成物には、物性の改質あるいは用途に応じて種々の改質添加剤を配合することができる。

例えば、液晶セル間に適当な間隔を保持させるための粒状または針状のスペーサー、接着性および耐湿性を向上させるためのシリコン系あるいはチタネート系、その他のカップリング剤、水酸化アルミニウム、水酸化バリウム等の体質顔料、さらに石油樹脂、ケトン樹脂などの改良高分子物質を配合することもできる。

また、本発明における熱硬化性樹脂組成物には、樹脂の粘度を減じたり、スクリーン印刷の作業性を向上させる目的で溶剤を使用することが可能であるが、この溶剤としては、ケトン系、エステル系、エーテル系、脂肪族又は芳香族炭化水素あるいは、塩素系炭化水素等に関する各種溶剤類でスクリーンの乳剤をおかささないものが用いられる。

溶剤の使用量は、組成物中に含まれる重量比が、0～30重量多である。

本発明の熱硬化性樹脂組成物の調製に当っては、

- 11 -

ではない。

以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの例のみに限定されるものではない。

なお、例中の部は重量部を示す。

〔発明の実施例〕

実施例 1

平均分子量約 4000 のポリビニルフェノール樹脂レジジン M (丸善石油(株)の商品名) 246 部と、 α -ブチルカルビトールアセテート 235 部をかくはん装置付きの容器にとり、かくはん溶解させる。次に、ビスフェノール A 型エポキシ樹脂 YD-8125 (東都化成(株)の商品名) 392 部、ビペリジン系硬化触媒 AC2B50 (丸善石油(株)の商品名) 195 部を加えてよく混合する。さらに、アエロジル # 380 (日本アエロジルの商品名) 79 部を加えた混合物を三本ペイントローラーで良く混練して本発明の封着用熱硬化性樹脂組成物(1)を得た。

実施例 2

平均分子量 9000～9500 のフェノール樹脂ミレックス sp-1000 (三井東圧化学(株)の商品名) 345

各組成の混合に攪拌機または三本ペイントローラーが使用される。

本発明の熱硬化性樹脂組成物を用いた液晶セル形成は、従来の樹脂による封着と同様に行われる。すなわち、基板に本発明の組成物をスクリーン印刷で塗布し、組成物が溶剤を含む場合は 60～100℃で 5～30 分間溶剤を飛散した後、組成物が溶剤を含まない場合はそのまま、もう一枚の基板をはり合せて 100～200℃で 15 分～5 時間、好ましくは 120～170℃で 30 分～3 時間熱硬化させて液晶セルを得る。

なお、本発明による封着用熱硬化性樹脂組成物は接着性、耐冷熱サイクル性等に優れており、かつ一液型スクリーン印刷インキの形態をとるために、液晶セルの封着剤として使用されるのみでなく、他に、スクリーン印刷を使用して塗布することによって有用性を生ずる分野、例えば平板状金属またはガラスへの部品の取付け、導電性ペーストビヒクルへの応用も可能であり、液晶セルの封着用熱硬化性樹脂組成物の用途に限定されるもの

- 12 -

部とエチレングリコールモノブチルエーテル 225 部をかくはん装置付きの容器にとりかくはん溶解させる。ビスフェノール A 型エポキシ樹脂エポコート 828 (油化シエルエポキシ(株)の商品名) 146 部、ビスフェノール A 型変性エポキシ樹脂 Nisso エポキシ EPB-14 (日本曹達(株)商品名) 260 部、ベンジルジメチルアミン 8 部、3-(3,4-ジクロロフェニル)-1,1-ジメチルウレア 4 部を加えてよく混合する。さらに、アエロジル # 200 150 部を加えた混合物を三本ペイントローラーで良く混練して、本発明の封着用熱硬化性樹脂組成物(2)を得た。

実施例 3

フェノールアラキル樹脂、ミレックス XL-225 (三井東圧化学の商品名) 309 部と、エチルカルビトール 298 部をかくはん装置付き容器にとりかくはん溶解させる。

次にビスフェノール A 型変性エポキシ樹脂 ACR エポキシ R-1309 (エー・シー・アル(株)の商品名) 325 部、イミダゾール系の硬化触媒キユ

アゾール 2E4MZ-CN (四国化成(株)の商品名) 12部を加えてよく混合する。さらに、ステアリン酸アルミ 183部とエポキシシランカップリング剤 KBM-403 (信越シリコンの商品名) 12部を加えた混合物を三本ペイントローラーで良く混練して本発明の封着用熱硬化性樹脂組成物③を得た。

実施例 4

平均分子量約 4000 のポリビニルフェノール樹脂 レジン M (丸善石油(株)の商品名) 246部と n-ブチルカルビトール 235部をかくはん装置付きの容器にとりかくはん溶解させる。次にビスフェノール F 型エポキシ樹脂 YDF-170 (東都化成(株)の商品名) 392部、BF₃-モノエチルアミン錯体 (橋本化成(株)製) 19.5部を加えてよく混合する。さらに、アエロジル #380 79部を加えた混合物を三本ペイントローラーで良く混練して、本発明の封着用熱硬化性樹脂組成物④を得た。

比較例 1

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂エビコート 828 800部、ビスフェノール A 型変性エポキシ

樹脂エポトート YR-102 (東都化成(株)の商品名) 200部と n-ブチルカルビトールアセテート 180部をとり実施例 1~4 と同様にかくはん溶解させる。これにキュアゾール 2E4MZ-CN 30部を加えてよく混合する。さらに、アエロジル #200 150部と KBM-403 10部を加えた混合物を三本ペイントローラーで良く混練して封着用熱硬化性樹脂組成物⑤を得た。

比較例 2

ビスフェノール A 型エポキシ樹脂エビコート 828 100部、フェノールノボラック型樹脂エビコート 152 (油化シエルエポキシ(株)の商品名) 50部、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテルのエポライト 1500 NP (共栄社油脂の商品名) 50部を混合した後、三本ペイントローラーで良く混練し、エポキシ樹脂組成物を得た。さらに、これにポリアミド硬化剤 トーマイド #2500 (富士化成の商品名) 50部、2エチル-4メチルイミダゾール 1.6部を加えて良く混合して封着用熱硬化性樹脂組成物⑥を得た。

-15-

以上の実施例、比較例で得られた①~⑥の樹脂組成物を用いて次のようにして液晶セルの作製を行った。

まず、常法によりイオン拭散防止処理、電極形成、配向処理を行ったガラス板(厚さ 0.5mm)にスクリーン印刷により①~⑥の樹脂組成物をセル外周の形に塗布した。次いで、①~⑥の塗布されたガラス板を 100℃ のオーブン中で 10 分間放置して溶剤を蒸発させた後、(⑥はこの行程を経ずに)先に用いた同じ処理ガラス板を厚さ 10mm のスペーサーを挟んだ上にのせて、圧着した。これを圧着状態のままオーブンで所定温度、所定時間硬化させた。

次に、真空法により液晶を封入し、2液エポキシ室温硬化型、封止剤を用いて液晶注入口を封止して液晶セルを作製した。

このようにして、作製した各々の液晶セルについて性能試験を行い、その結果を第 1 表に示した。また貯蔵性等の樹脂組成物の特性について第 1 表に併示した。

-17-

-16-

〔発明の効果〕

本発明で得られた封着用熱硬化性樹脂組成物は、第 1 表に示されたようにいずれも液晶セル周辺封着剤として極めて優れた接着性、封止性および耐冷熱サイクル性を有するものであり、また二液型に比べて長時間のポットライフを有することから液晶セル製造工程の省力化に寄与することは明確である。

-625-

-18-

	第 1 表					
	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	比較例 1	比較例 2
樹脂組成物系	①	②	③	④	⑤	⑥
ポットライフ(室温)	30日以上	10日以上	7日以上	30日以上	4日	5時間
スクリーン印刷性	良好	良好	良好	良好	良好	良好
硬化温度(℃)	140	150	130	140	160	120
硬化時間(時間)	1	0.5	1	1	2	6
熱硬化による印刷ラインの広がり	良好	良好	良好	良好	流れが大きく不良	良好
高温耐久性 (800×400時間)	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	液晶配向不良
高温高湿耐久性 (800,90RH×400時間)	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	液晶配向不良	液晶配向不良
高温高湿経時後の1) 液晶セル駆動 電流値変化率(%) (800,90RH×400時間)	8	12	19	15	760	532
耐熱熱サイクル性 (-40~800,30サイクル)	異常なし	異常なし	異常なし	異常なし	液晶配向不良	液晶漏洩
接着強度(2)	4.3 ガラス破壊	4.1 ガラス破壊	4.4 ガラス破壊	4.3 ガラス破壊	2.2	3.7

1) 電流値変化率(%) = $\frac{I_A - I_0}{I_0} \times 100$ I_0 : 液晶セル初期電流値
 I_A : 800, 90RH×400時間後の液晶セル電流値

2) 前記液晶セル製造に準じて同様な処理を行ったガラス板(60mm×40mm×1.7mm)の中央に巾2mm、長さ40mm、厚さ10 μ mとなる膜、組成物を塗布し、もう一枚のガラス板を圧着し、各々第ナ装の条件で硬化させその引きはがし強度を測定